

**Partially aromatic polyamides with a reduced triamine content**

**Patent number:** EP0299444  
**Publication date:** 1989-01-18  
**Inventor:** REIMANN HORST DR (DE); PIPPER GUNTER (DE);  
WEISS HANS-PETER DR (DE); PLACHETTA  
CHRISTOPH DR (DE); KOCH ECKHARD MICHAEL DR  
(DE); BLINNE GERD DR (DE); GOETZ WALTER DR  
(DE); STEIERT PETER DR (DE)  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- international: C08G69/26; C08G69/36  
- european: C08G69/26K; C08G69/36  
**Application number:** EP19880111172 19880713  
**Priority number(s):** DE19873723688 19870717; DE19883804371 19880212

**Also published as:**

EP0299444 (A3)  
EP0299444 (B1)

**Cited documents:**

DE1961746  
EP0034757

**Report a data error here**

**Abstract of EP0299444**

Partially aromatic copolyamides containing, as essential components, A1) 40-90% by weight of units derived from terephthalic acid and hexamethylenediamine, A2) 0-50% by weight of units derived from epsilon -caprolactam and A3) 0-60% by weight of units derived from adipic acid and hexamethylenediamine, components A2) and/or A3) in total making up at least 10% by weight of the total amount of units, and the copolyamides having a triamine content of less than 0.5% by weight, are used in impact-modified compositions and mouldings.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 299 444 B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **01.06.94**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08G 69/26, C08G 69/36**

②① Anmeldenummer: **88111172.8**

②② Anmeldetag: **13.07.88**

⑤④ **Tellaromatische Copolyamide mit verringertem Trlamingehalt.**

③① Priorität: **17.07.87 DE 3723688**  
**12.02.88 DE 3804371**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.01.89 Patentblatt 89/03**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**01.06.94 Patentblatt 94/22**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT LI NL**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 034 757**  
**DE-A- 1 961 746**

⑦③ Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-67063 Ludwigshafen(DE)**

⑦② Erfinder: **Reimann, Horst, Dr.**  
**Adelheidstrasse 26**  
**D-6520 Worms 1(DE)**  
Erfinder: **Pipper, Gunter**  
**Schlangenthaler Weg 10**  
**D-6702 Bad Duerkheim(DE)**  
Erfinder: **Welss, Hans-Peter, Dr.**  
**Pfalzring 75**

**D-6704 Mutterstadt(DE)**  
Erfinder: **Plachetta, Christoph, Dr.**  
**Albert-Einstein-Allee 12**  
**D-6703 Limburgerhof(DE)**  
Erfinder: **Koch, Eckhard Michael, Dr.**  
**Merowingerstrasse 8**  
**D-6701 Fussgoenheim(DE)**  
Erfinder: **Blinne, Gerd, Dr.**  
**Im Woogtal 7**  
**D-6719 Bobenheim(DE)**  
Erfinder: **Goetz, Walter, Dr.**  
**JUNG-Stilling-Strasse 11**  
**D-6750 Kaiserslautern(DE)**  
Erfinder: **Stelert, Peter, Dr.**  
**Madenburgstrasse 10**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 299 444 B1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft teilaromatische Copolyamide, enthaltend als wesentliche Komponenten

A1) 40 - 90 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten,

A2) 0 - 50 Gew.% Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten und

A3) 0 - 60 Gew.% Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethylendiamin ableiten,

wobei die Komponente A2) und/oder A3) insgesamt mindestens 10 Gew.% der Gesamteinheiten ausmachen und die Copolyamide einen Triamingehalt von weniger als 0,5 Gew.% aufweisen.

Darüber hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger teilaromatischer Copolyamide zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern wie elektrischen Leiterplatten und Teilen für den Fahrzeug- und Maschinenbau, sowie die aus den teilaromatischen Copolyamiden als wesentlichen Bestandteilen erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper.

Polyamide wie Poly- $\epsilon$ -Caprolactam und Polyhexamethylenadipinsäureamid zählen zu den seit langem bekannten technischen Kunststoffen und haben auf vielen Gebieten Anwendung gefunden. Sie zeichnen sich im allgemeinen durch eine große Härte, Steifigkeit und eine gute Wärmeformbeständigkeit aus, sind darüber hinaus widerstandsfähig gegen Abrieb und Verschleiß und auch beständig gegen viele Chemikalien.

Für einige Einsatzzwecke wäre es jedoch wünschenswert, wenn die Wärmeformbeständigkeit der Polyamide weiter verbessert werden könnte, ohne die verbleibenden mechanischen Eigenschaften zu beeinträchtigen.

Diese Anforderungen werden von einigen Copolyamiden erfüllt, in denen ein Teil der aliphatischen Einheiten durch aromatische Einheiten ersetzt sind, z.B. Copolyamide aus Adipinsäure, Terephthalsäure, Hexamethylendiamin und  $\epsilon$ -Caprolactam in beliebiger Kombination.

In der DE-PS 929 151 wird ein verfahren zur Herstellung von hochpolymeren linearen Polyamiden beschrieben, gemäß welchem eine Mischung aus einer aromatischen para-Dicarbonsäure oder einem amidbildenden Derivat derselben, einer äquivalenten Menge eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamins und anderem polyamidbildendem Ausgangsmaterial, wie Lactamen unter polyamidbildenden Bedingungen kondensiert wird. Ausweislich der Beispiele erfolgt die Herstellung der Produkte auf herkömmlichem weg im Autoklaven, was bei der Verwendung von Terephthalsäure im Monomergemisch zu einer verstärkten Triaminbildung aus dem ebenfalls anwesenden Hexamethylendiamin führt, wodurch eine starke Vernetzung des Produktes eintritt und die Gebrauchseigenschaften desselben wesentlich beeinträchtigt werden.

In der GB-PS 1 114 541 werden ternäre Copolyamide beschrieben, die neben einem Hauptteil an Polyhexamethylenadipinamid 20 - 40 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten und 2 - 20 Gew.% einer weiteren Polyamidkomponente enthalten. Durch den relativ geringen Anteil von maximal 40 Gew.% Einheiten von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ist die Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit in diesen Produkten gegenüber herkömmlichem Polyhexamethylenadipinsäureamid nur gering.

In der DE-OS 16 69 455 wird ein Verfahren zur Herstellung von verstreckten Polyamidfäden durch Schmelzspinnen eines Mischpolyamids beschrieben, wobei das Mischpolyamid maximal 40 Gew.% Einheiten enthält, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten, und die Herstellung dieser Polyamide in Gegenwart von mindestens 3 Mol.% eines monofunktionellen sauren oder basischen Stabilisators durchgeführt wird. Wie die in der GB-PS 1 114 541 beschriebenen Produkte, weisen auch die in der DE-OS 16 69 455 aufgeführten Copolyamide nur in geringem Umfang verbesserte Wärmeformbeständigkeiten gegenüber herkömmlichen Polyamiden auf.

In der DE-OS 16 20 997 werden lineare faserbildende Terpolyamide beschrieben, die Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethylendiamin, von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin und von Isophthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten, enthalten. Die Einbeziehung von Isophthalsäure in das Monomergemisch bringt es mit sich, daß die durch die Einbeziehung von Terephthalsäure gewonnene verbesserte Wärmeformbeständigkeit zum Teil wieder zunichte gemacht wird. Dementsprechend werden die in der DE-OS 16 20 997 beschriebenen Produkte auch zur Anwendung als Verstärkungsfasern in Fahrzeugreifen empfohlen, d.h. für Anwendungsgebiete bei denen es auf die hohe Wärmeformbeständigkeit nicht ankommt.

In der DE-OS 34 07 492 wird ein Verfahren zur Herstellung von Copolyamiden aus Adipinsäure, Terephthalsäure und Hexamethylendiamin beschrieben, wobei das Copolyamid 25 - 48 Gew.% Einheiten des Hexamethylenterephthalamids enthält und gemäß dem Verfahren eine 40 - 70 %ige wäßrige Lösung der Monomeren in weniger als 15 Minuten auf wenigstens 250°C erhitzt und bis zu einer relativen Viskosität von 1,5 - 2,4 kondensiert wird. Anschließend wird das Wasser in einer oder mehreren Stufen

abdestilliert und das entstandene Vorkondensat in bekannter Weise nachkondensiert. Ausweislich der Beschreibung und der Beispiele beträgt die Verweilzeit der Monomermischung bei der Vorkondensation vorzugsweise 1 - 10 Minuten, in den Beispielen werden Verweilzeiten von 9,5 Minuten genannt. Derartige Verweilzeiten von mehr als 1 Minute führen jedoch bei der kontinuierlichen Herstellung der beschriebenen

5 Copolyamide zur verstärkten Bildung von Triaminen, welche wiederum eine Vernetzung der gebildeten Produkte begünstigen, was zu Schwierigkeiten bei kontinuierlichen Herstellungsverfahren führt und die Produkteigenschaften negativ beeinflusst.

In den EP-A 129 195 und EP-A 129 196 werden Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden beschrieben, bei dem zunächst wäßrige Lösungen von Salzen aus Dicarbonsäuren mit 6 - 18 Kohlenstoffatomen und Diaminen mit 6 - 18 Kohlenstoffatomen unter erhöhtem Druck unter gleichzeitiger Verdampfung von Wasser und Bildung eines Präpolymeren auf eine Temperatur von 250 - 300 °C erhitzt werden, Präpolymeres und Dampf kontinuierlich getrennt, die Dämpfe rektifiziert und mitgeführte Diamine zurückgeleitet werden, wobei ein wesentliches Verfahrensmerkmal darin liegt, daß man die wäßrigen Salzlösungen unter einem Überdruck von 1 - 10 bar innerhalb einer Verweilzeit von höchstens 60 Sekunden

15 erhitzt, mit der Maßgabe, daß bei Austritt aus der Verdampferzone der Umsetzungsgrad mindestens 93 % und der Wassergehalt des Präpolymeren höchstens 7 Gew.% beträgt. In der Beschreibung wird ausgeführt, daß diese Verfahrensweise die Triaminbildung bei der Herstellung herkömmlicher Polyamide, wie Poly- $\epsilon$ -Caprolactam und Polyhexamethylenadipinsäureamid deutlich verringert, doch ist kein Hinweis darauf zu entnehmen, daß dieser Effekt in besonderem Maße bei der Herstellung von teilaromatischen Copolyamiden eintritt, die mindestens 40 Gew.% Einheiten enthalten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, teilaromatische Copolyamide mit verbesserter Wärmeformbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, die darüber hinaus auf einfachem Wege kontinuierlich hergestellt werden können, ohne daß Probleme im Hinblick auf

25 Vernetzungen auftreten.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Copolyamiden, die sich mit entsprechenden Kautschuken schlagzäh modifizieren lassen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Copolyamiden, die - mit oder ohne Schlagzähmodifizierung - sich in einfacher Weise flammwidrig ausrüsten lassen.

Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben durch die eingangs definierten teilaromatischen Copolyamide gelöst, die sich zur Herstellung vielfältiger Halbzeuge und Fertigprodukte eignen.

Die erfindungsgemäßen teilaromatischen Copolyamide enthalten als Komponente A) im allgemeinen 40 - 90 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten. Ein geringer Anteil der Terephthalsäure, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.% der gesamten eingesetzten aromatischen Dicarbonsäuren können durch Isophthalsäure oder andere aromatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise

35 solche, in denen die Carboxylgruppen in para-Stellung stehen, ersetzt werden.

Neben den Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, enthalten die erfindungsgemäßen Copolyamide-Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten und/oder Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten.

Der Anteil an Einheiten die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten, beträgt maximal 50 Gew.%, vorzugsweise 20 - 50 Gew.%, insbesondere 25 - 40 Gew.%, während der Anteil an Einheiten die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, bis zu 60 Gew.%, vorzugsweise 30 - 60 Gew.% und insbesondere 35 - 55 Gew.% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Copolyamide können auch sowohl Einheiten von  $\epsilon$ -Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethyldiamin enthalten; in diesem Fall ist darauf zu achten, daß der Anteil an Einheiten, die frei von aromatischen Gruppen sind, mindestens 10 Gew.% beträgt, vorzugsweise mindestens 20 Gew.%. Das Verhältnis der Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam und von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung.

Bevorzugt werden Copolyamide, deren Zusammensetzung im Dreistoffdiagramm innerhalb des durch Eckpunkte  $X_1$  bis  $X_5$  festgelegten Fünfecks liegt, wobei die Punkte  $X_1$  bis  $X_5$  folgendermaßen definiert sind:

- |       |                        |
|-------|------------------------|
| $X_1$ | 40 Gew.% Einheiten A1) |
|       | 60 Gew.% Einheiten A3) |
| $X_2$ | 60 Gew.% Einheiten A1) |
|       | 40 Gew.% Einheiten A3) |
| $X_3$ | 80 Gew.% Einheiten A1) |
|       | 5 Gew.% Einheiten A2)  |
|       | 15 Gew.% Einheiten A3) |
| $X_4$ | 80 Gew.% Einheiten A1) |

20 Gew.% Einheiten A2)  
 X<sub>5</sub> 50 Gew.% Einheiten A1)  
 50 Gew.% Einheiten A2)

In der Abbildung ist das durch diese Punkte festgelegte Fünfeck in einem Dreistoffdiagramm dargestellt.

5 Als besonders vorteilhaft für viele Anwendungszwecke haben sich Polyamide mit 50 - 80, insbesondere 60 - 75 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten (Einheiten A)) und 20 - 50, vorzugsweise 25 - 40 Gew.% Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten (Einheiten A2)), erwiesen.

10 Neben den vorstehend beschriebenen Einheiten A1) bis A3) können die erfindungsgemäßen teilaromatischen Copolyamide noch untergeordnete Mengen, vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.% an weiteren Polyamidbausteinen enthalten, wie sie von anderen Polyamiden bekannt sind. Diese Bausteine können sich von Dicarbonsäuren mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie von Aminocarbonsäuren bzw. entsprechenden Lactamen mit 7 - 12 Kohlenstoffatomen ableiten. Als geeignete Monomere dieser  
 15 Typen seien hier nur Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Isophthalsäure als Vertreter der Dicarbonsäuren, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, Piperazin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)propan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodicyclohexylmethan als Vertreter der Diamine und Capryllactam, Önanthlactam, Omega-Aminoundecansäure und Laurinlactam als Vertreter von Lactamen bzw. Aminocarbonsäuren genannt.

20 Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen teilaromatischen Copolyamide ist der verringerte Triamingehalt von weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.%.

Nach den bisher bekannten Verfahren hergestellte teilaromatische Copolyamide weisen Triamingehalte auf, die über 0,5 Gew.% liegen, was zu einer Verschlechterung der Produktqualität und zu Problemen bei der kontinuierlichen Herstellung führt. Als Triamin, welches diese Probleme verursacht, ist insbesondere das  
 25 Dihexamethylentriamin zu nennen, welches sich aus dem bei der Herstellung eingesetzten Hexamethyldiamin bildet.

Bedingt durch den niedrigeren Triamingehalt weisen die erfindungsgemäßen Copolyamide bei gleicher Lösungsviskosität niedrigere Schmelzviskositäten im Vergleich zu Produkten gleicher Zusammensetzung auf, die einen höheren Triamingehalt aufweisen. Dies verbessert sowohl die Verarbeitbarkeit wie die  
 30 Produkteigenschaften erheblich.

Die Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen teilaromatischen Copolyamide liegen im Bereich von 260 °C bis über 300 °C, wobei dieser hohe Schmelzpunkt auch mit einer hohen Glasübergangstemperatur von in der Regel mehr als 75, insbesondere mehr als 85 °C verbunden ist.

35 Binäre Copolyamide auf der Basis von Terephthalsäure, Hexamethyldiamin und  $\epsilon$ -Caprolactam weisen bei Gehalten von etwa 70 Gew.% an Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, Schmelzpunkte im Bereich von 300 °C und eine Glasübergangstemperatur von mehr als 110 °C auf.

Binäre copolyamide auf der Basis von Terephthalsäure, Adipinsäure und Hexamethyldiamin erreichen bereits bei niedrigeren Gehalten von etwa 55 Gew.% Einheiten aus Terephthalsäure und Hexamethyldiamin Schmelzpunkte von 300 °C und mehr, wobei die Glasübergangstemperatur nicht ganz so hoch liegt wie bei  
 40 binären Copolyamiden, die anstelle von Adipinsäure bzw. Adipinsäure/HMD  $\epsilon$ -Caprolactam enthalten.

Wie bei konventionellen Polyamiden sinkt auch bei den erfindungsgemäßen teilaromatischen Copolyamiden die Glasübergangstemperatur durch Wasseraufnahme, z.B. bei Lagern an der Luft, ab. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Polyamiden, bei denen dadurch die Glasübergangstemperatur in der Regel unter  
 45 0 °C sinkt, weisen die erfindungsgemäßen Copolyamide auch nach Wasseraufnahme (Konditionierung) noch Glasübergangstemperaturen von deutlich über 0 °C auf, was sich auf die Festigkeit und Steifigkeit bei Normalbedingungen, z.B. bei Raumtemperatur sehr positiv auswirkt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolyamide kann nach dem in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

50 Gemäß diesem Verfahren wird eine wäßrige Lösung der Monomeren, d.h. in diesem Fall der Monomeren, die die Einheiten A) bis C) bilden, unter erhöhtem Druck unter gleichzeitiger Verdampfung von Wasser und Bildung eines Präpolymeren auf eine Temperatur von 250 - 300 °C erhitzt, anschließend werden Präpolymere und Dämpfe kontinuierlich getrennt, die Dämpfe rektifiziert und die mitgeführten Diamine zurückgeleitet. Schließlich wird das Präpolymer in eine Polykondensationszone geleitet und unter einem  
 55 Überdruck von 1 - 10 bar und einer Temperatur von 250 - 300 °C polykondensiert. Wesentlich ist bei dem Verfahren, daß die wäßrige Salzlösung unter einem Überdruck von 1 - 10 bar innerhalb einer Verweilzeit von weniger als 60 Sekunden erhitzt wird, wobei bei Austritt aus der Verdampferzone der Umsetzungsgrad vorteilhaft mindestens 93 % und der Wassergehalt des Präpolymeren höchstens 7 Gew.% beträgt.

Durch diese kurzen Verweilzeiten wird die Bildung von Triaminen weitgehend verhindert.

Die verwendeten wäßrigen Lösungen haben in der Regel einen Monomergehalt von 30 - 70 Gew.%, insbesondere von 40 - 65 Gew.%.

Die wäßrige Salzlösung wird vorteilhaft mit einer Temperatur von 50 - 100 °C kontinuierlich in eine Verdampferzone geleitet, wo die wäßrige Salzlösung unter einem Überdruck von 1 - 10, vorzugsweise von 2 - 6 bar auf eine Temperatur von 250 - 330 °C erhitzt wird. Es versteht sich, daß die angewandte Temperatur über dem Schmelzpunkt des jeweils herzustellenden Polyamids liegt.

Wie bereits erwähnt, ist es wesentlich, daß die Verweilzeit in der Verdampferzone maximal 60 Sekunden, vorzugsweise 10 - 55 Sekunden und insbesondere 10 - 40 Sekunden beträgt.

Der Umsatz beim Austritt aus der Verdampferzone beträgt mindestens 93, vorzugsweise 95 - 98 % und der Wassergehalt liegt vorzugsweise im Bereich von 2 - 5, insbesondere 1 - 3 Gew.%.

Die Verdampferzone ist vorteilhaft als Röhrenbündel ausgebildet. Besonders bewährt haben sich Röhrenbündel, in denen der Querschnitt der einzelnen Röhren periodisch wiederkehrend rohrförmig und spaltförmig ausgebildet ist.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Gemisch aus Präpolymeren und Dampf vor der Trennung der Phasen unmittelbar nach der Verdampferzone durch eine röhrenförmige Stoffaustauschzone, die mit Einbauten versehen ist, zu leiten. Hierbei hält man die in der Verdampferzone angewandten Temperaturen und Druckbedingungen ein. Die Einbauten, z.B. Füllkörper wie Raschigringe, Metallringe oder insbesondere Füllkörper aus Drahtnetz, bewirken eine große Oberfläche. Hierdurch werden die Phasen, d.h. Präpolymere und Dampf, innig in Berührung gebracht. Dies bewirkt, daß die Menge des mit Wasserdampf freigesetzten Diamins erheblich vermindert wird. In der Regel hält man in der Stoffaustauschzone eine Verweilzeit von 1 bis 15 Minuten ein. Die Stoffaustauschzone ist vorteilhaft als Röhrenbündel ausgebildet.

Das aus der Verdampferzone bzw. Stoffaustauschzone austretende zweiphasige Gemisch aus Dampf und Präpolymeren wird getrennt. Die Trennung erfolgt in der Regel von selbst aufgrund der physikalischen Unterschiede in einem Gefäß, wobei der untere Teil des Gefäßes vorteilhaft als Polymerisationszone ausgebildet ist. Die freiwerdenden Brüden bestehen im wesentlichen aus Wasserdampf und Diaminen, die bei dem Verdampfen des Wassers freigesetzt wurden. Diese Brüden werden in eine Kolonne geleitet und rektifiziert. Geeignete Kolonnen sind beispielsweise Füllkörperkolonnen, Glockenbodenkolonnen oder Siebbodenkolonnen mit 5 bis 15 theoretischen Böden. Die Kolonne wird zweckmäßig unter den identischen Druckbedingungen wie die Verdampferzone betrieben. Die in den Brüden enthaltenen Diamine werden hierbei abgetrennt und wieder der Verdampferzone zugeführt. Es ist auch möglich, die Diamine der nachfolgenden Polymerisationszone zuzuführen. Der anfallende rektifizierte Wasserdampf wird am Kopf der Kolonne entnommen.

Das erhaltene Präpolymere, das entsprechend seinem Umsetzungsgrad im wesentlichen aus niedermolekularem Polyamid und gegebenenfalls restlichen Mengen an nicht umgesetzten Salzen besteht und in der Regel eine relative Viskosität von 1,2 - 1,7 hat, wird in einer Polymerisationszone geleitet. In der Polymerisationszone wird die anfallende Schmelze bei einer Temperatur von 250 - 330 °C, insbesondere 270 - 310 °C, und unter einem Überdruck von 1 - 10 bar, insbesondere 2 - 6 bar, polykondensiert. Vorteilhaft werden die hierbei freiwerdenden Dämpfe zusammen mit den obengenannten Brüden in der Kolonne rektifiziert, vorzugsweise hält man in der Polykondensationszone eine Verweilzeit von 5 - 30 Minuten ein. Das so erhaltene Polyamid, das in der Regel eine relative Viskosität von 1,2 - 2,3 hat, wird kontinuierlich aus der Kondensationszone entnommen.

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise leitet man das so erhaltene Polyamid schmelzflüssig durch eine Austragszone unter gleichzeitiger Entfernung des in der Schmelze enthaltenen Restwassers. Geeignete Austragszonen sind beispielsweise Entgasungsextruder. Die so vom Wasser befreite Schmelze wird dann in Stränge gegossen und granuliert. Das erhaltene Granulat wird vorteilhaft in fester Phase mittels überhitztem Wasserdampf bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes, z.B. von 170 - 240 °C, bis zur gewünschten Viskosität kondensiert. Vorteilhaft verwendet man hierfür den am Kopf der Kolonne anfallenden Wasserdampf.

Die relative Viskosität, gemessen in 1 % Lösung (1 g/100 ml) in 96 Gew.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 23 °C, liegt nach der Festphasennachkondensation im allgemeinen im Bereich von 2,2 - 5,0, vorzugsweise von 2,3 - 4,5.

Nach einer anderen bevorzugten Arbeitsweise wird die aus der Polykondensationszone ausgetragene Polyamidschmelze in eine weitere Polykondensationszone geleitet und dort unter fortlaufender Ausbildung neuer Oberflächen bei einer Temperatur von 285 bis 310 °C vorteilhaft unter vermindertem Druck, z.B. von 1 - 500 mbar, bis zur gewünschten Viskosität kondensiert. Geeignete Vorrichtungen sind als Finisher bekannt.

Ein weiteres Verfahren, welches dem vorstehend beschriebenen ähnelt, ist in der EP-A 129 196 beschrieben, worauf hier wegen weiterer Einzelheiten des Verfahrens verwiesen wird.

Die erfindungsgemäßen teilaromatischen Copolyamide zeichnen sich durch eine sehr gute Wärmeformbeständigkeit bei guten mechanischen Eigenschaften aus, wobei das gute Eigenschaftsniveau durch die hohe Glasübergangstemperatur auch nach Konditionierung über einen relativ großen Temperaturbereich aufrechterhalten wird.

5 Dementsprechend eignen sich die erfindungsgemäßen Copolyamide zur Herstellung von Folien und Formteilen.

#### Herstellbeispiele

##### 10 Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung, bestehend aus 35 kg  $\epsilon$ -Caprolactam, 55 kg Terephthalsäure, 38,5 kg Hexamethylendiamin und 128,5 kg Wasser wurde aus einem beheizten Vorratsbehälter bei ca. 80 °C mit einer Geschwindigkeit entsprechend einer Polyamidmenge von 5 kg/Stunde mittels einer Dosierpumpe in eine teilweise horizontal, teilweise vertikal angeordneten Röhrenverdampfer befördert. Der Verdampfer war mit einem flüssigen Wärmeträger, der eine Temperatur von 295 °C hatte, bei kräftiger Umwälzung beheizt. Der Verdampfer hatte eine Länge von 3 m und einen Inhalt von 180 ml und eine wärmeübertragende Oberfläche von etwa 1300 cm<sup>2</sup>. Die Verweilzeit im Verdampfer betrug 50 sec. Das aus dem Verdampfer austretende Gemisch aus Präpolymeren und Wasserdampf hatte eine Temperatur von 290 °C und wurde in einem Abscheider in Wasserdampf und Schmelze getrennt. Die Schmelze verweilte im Abscheider noch 10 Minuten und wurde dann mittels einer Austragsschnecke mit Ausdampfzone in Form von Strängen ausgetragen, in einem Wasserbad verfestigt und anschließend granuliert. Der Abscheider und die Verdampferzone wurden mittels einer Druckhalteeinrichtung, die nach der Kolonne angeordnet war, unter einem Druck von 5 bar gehalten. Der im Abscheider abgetrennte Wasserdampf wurde in eine Füllkörperkolonne mit ca. 10 theoretischen Böden geführt, in die am Kopf ca. 1 l Brüdenkondensat pro Stunde zur Erzeugung von Rücklauf aufgegeben wurden. Am Kolonnenkopf stellte sich eine Temperatur von 152 °C ein. Der nach dem Entspannungsventil austretende Wasserdampf wurde kondensiert und hatte einen Gehalt an Hexamethylendiamin von weniger als 0,05 Gew.% und einen Gehalt an  $\epsilon$ -Caprolactam von weniger als 0,1 Gew.%. Als Kolonnensumpf erhielt man eine wäßrige Lösung von Hexamethylendiamin, die 80 Gew.% Hexamethylendiamin und 1 bis 3 %  $\epsilon$ -Caprolactam, jeweils bezogen auf erzeugtes Polyamid enthielt. Diese Lösung wurde über eine Pumpe wieder vor dem Eintritt in den Verdampfer der Ausgangssalzlösung zugegeben.

Nach dem Verdampfer hatte das Präpolymere eine relative Viskosität von 1,25, gemessen in 96 gew.%iger Schwefelsäure bei 20 °C und wies nach der Endgruppenanalyse einen Umsatz von 93 bis 95 % auf. Der Gehalt an Bis-hexamethylentriamin betrug 0,1 bis 0,15 Gew.%, bezogen auf Polyamid.

35 Nach Austritt der Polymerschmelze aus dem Abscheider hatte das Polyamid eine sehr helle Eigenfarbe und einen äußerst niedrigen Gehalt an Bis-hexamethylentriamin von 0,17 % sowie eine relative Viskosität von 1,65 bis 1,80.

Das Produkt wies in etwa eine Äquivalenz von Carboxyl- und Aminoendgruppen auf.

Der Gehalt an extrahierbaren Anteilen (Extraktion mit Methanol) betrug 3,1 bis 3,3 Gew.%.  
40

Im Austragsextruder wurde die Schmelze dann auf Normaldruck entspannt und bei einer Verweilzeit von weniger als 1 Minute praktisch nicht mehr weiter kondensiert. Das erhaltene Granulat wurde durch kontinuierliche Festphasenkondensation mit überhitztem Wasserdampf bei 195 °C und einer Verweilzeit von 30 Stunden auf eine Endviskosität von  $\eta_{\text{rel}} = 2,50$  kondensiert. Der Gehalt an extrahierbaren Anteilen betrug dann 0,2 Gew.% (Methanolextrakt).

45

##### Beispiel 2

Eine Salzlösung, bestehend aus 63 kg eines Salzes aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin, 30 kg Terephthalsäure, 21 kg Hexamethylendiamin und 114 kg Wasser mit einer Temperatur von etwa 80 °C wurde von oben in einen vertikal angeordneten Verdampfer von 2 m Länge, einem Inhalt von 120 cm<sup>3</sup> und einer wärmeübertragenden Fläche von etwa 860 cm<sup>2</sup> eingeleitet. Der Verdampfer wurde mit einem kräftig umgewälzten flüssigen Wärmeträger mit einer Temperatur von 295 °C beheizt. Das aus dem Verdampfer austretende Gemisch aus Präpolymeren und Wasserdampf hatte eine Temperatur von 288 °C.

Der Umsetzungsgrad betrug 94 % und die Verweilzeit im Verdampfer etwa 40 sec.

55 Das so erhaltene Gemisch aus Präpolymeren und Wasserdampf wurde in eine Stoffaustauschzone geleitet, die mit Füllkörpern bestückt war und eine Oberfläche von 2 m<sup>2</sup> hatte. Die Stoffaustauschzone war so ausgebildet, daß keine nennenswerten Wärmeumsätze stattfanden und die Schmelze des Präpolymeren mit dem Wasserdampf innig in Berührung gebracht wurde. Die Verweilzeit in der Stoffaustauschzone betrug

0,5 Minuten.

Nach Passieren der Stoffaustauschzone wurde das Gemisch aus Präpolymeren und Dampf analog der Verfahrensweise im Beispiel 1 im Abscheider getrennt. Auch der weitere Verfahrensablauf entsprach der Arbeitsweise gemäß Beispiel 1.

5 Das so erhaltene Polyamid hatte einen Gehalt an Bis-hexamethylentriamin von 0,19 Gew.%. Der Anteil an Hexamethyldiamin im Kolonnensumpf betrug nur noch 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf Polyamid.

Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen (Methanolextrakt) betrug 0,2 bis 0,3 Gew.%.

Zur Anwendung der erfindungsgemäßen Copolymeren ist das folgende besonders zu erwähnen:

10 Die erfindungsgemäßen Copolyamide lassen sich ohne weiteres z.B. zu Fasern verarbeiten, wie das nachstehende Anwendungsbeispiel 1 zeigt.

#### Anwendungsbeispiel 1

15 Ein Copolyamid bestehend aus 30 Gew.% Caprolactam- und 70 Gew.% Hexamethyldiamin-terephthaleinheiten (hergestellt wie in Beispiel 1) mit einer rel. Viskosität von 2,42 (gemessen wie beschrieben in Beispiel 1) und einem Schmelzpunkt (gemessen nach DSC-Verfahren) von 295 °C, wurde in einer handelsüblichen Extruder-Schmelzspinnanlage unter folgenden Bedingungen versponnen:

Durchsatz: 1,2 kg/Std.

Schmelzetemperatur: 335 °C

20 Spinnengeschwindigkeit: 690 m/min

Spinndüse: 20 Loch; Loch-Durchmesser 0,25 mm

Die erhaltenen Fäden wurden anschließend heiß verstreckt:

Streckverhältnis: 1:2,4

Strecktemperaturen 120 °C (Galette) und 140 °C (Heizplatte)

25 Streckgeschwindigkeit: 735 m/min

Die verstreckten Fäden hatten folgende Eigenschaften:

Gesamtiter: 112/20 dtex

Reißfestigkeit: 4,65 cN/dtex (4,6)

Bruchdehnung: 20 % (36)

30 Anfangsmodul: 60 cN/dtex

Anfärbbarkeit mit anionischen Farbstoffen: vergleichbar mit Polyhexamethylenadipinsäureamid (Polyamid-6,6)

Echtheiten (Licht-, Wasch-, Schweiß-) vergleichbar mit Polyamid-6,6 Naßfestigkeit: 87 (87)

UV-Stabilität (Xenontest, 28 Tage): 69 % (52 %)

35 Hitzebehandlung (3 Std. 190 °): 37 % (40 %)

Die in Klammern angegebenen Werte gelten für Polyamid-6,6.

Zur Anwendung der erfindungsgemäßen Copolyamide ist weiterhin besonders zu erwähnen:

Schlagzäh modifizierte thermoplastische Formmassen auf der Basis der teilaromatischen Copolyamide zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften, insbesondere Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen und eine gute Temperaturstandfestigkeit auszeichnen.

40 Sie enthalten beispielsweise als wesentliche Komponenten

A) 40 - 95 Gew.% des teilaromatischen Copolyamids, aufgebaut im wesentlichen aus

A<sub>1</sub>) 20 - 90 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten,

A<sub>2</sub>) 0 - 50 Gew.% Einheiten, die sich von ε-Caprolactam ableiten und

45 A<sub>3</sub>) 0 - 60 Gew.% Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten,

wobei A<sub>2</sub>) + A<sub>3</sub>) insgesamt mindestens 10 Gew.% bezogen auf A<sub>1</sub>-A<sub>3</sub>) ausmachen,

B) 5 - 60 Gew.% eines schlagzäh modifizierenden Kautschukes, sowie darüber hinaus

C) 0 - 50 Gew.% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.

50 Die erfindungsgemäß schlagzähmodifizierten thermoplastischen Formmassen weisen überraschenderweise gegenüber entsprechend modifizierten Formmassen mit Polyhexamethylensebacinsäureamid, insbesondere bei tiefen Temperaturen, eine verbesserte Schlagzähigkeit auf. Dies gilt auch dann, wenn die Massen faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen enthalten.

Die in den schlagzäh modifizierten Formmassen enthaltenen teilaromatischen Copolyamide A) enthalten als Komponente A<sub>1</sub>) 20 - 90 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten. Ein geringer Anteil der Terephthalsäure, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.% der gesamten eingesetzten aromatischen Dicarbonsäuren können durch Isophthalsäure oder andere aromatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise solche, in denen die Carboxylgruppen in para-Stellung stehen, ersetzt werden.



Neben den Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, enthalten die Copolyamide A) Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten und/oder Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten.

Der Anteil an Einheiten die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten, beträgt maximal 50 Gew.%, vorzugsweise 20 - 50 Gew.%, insbesondere 25 - 40 Gew.%, während der Anteil an Einheiten die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, bis zu 80 Gew.%, vorzugsweise 30 - 75 Gew.% und insbesondere 35 - 65 Gew.% beträgt.

Die Copolyamide A) können auch sowohl Einheiten von  $\epsilon$ -Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethyldiamin enthalten; in diesem Fall ist es von Vorteil, wenn der Anteil an Einheiten, die frei von aromatischen Gruppen sind, mindestens 10 Gew.% beträgt, vorzugsweise mindestens 20 Gew.%. Das Verhältnis der Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam und von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung.

Als Komponente B) können die erfindungsgemäßen Formmassen gegebenenfalls 5 bis 60, insbesondere 7 bis 50 und besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.% eines schlagzäh modifizierenden Kautschuks enthalten.

Prinzipiell sind alle Kautschuke geeignet, die in Abmischung mit Polyamiden eine Verbesserung der Schlagzähigkeit gegenüber reinem Polyamid mit sich bringen.

Im allgemeinen handelt es sich dabei um Copolymerisate, die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren als Hauptkomponenten aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- und Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Kautschuke, die reaktive Komponenten enthalten, die eine Haftung mit den Amin- oder Carboxylendgruppen des Polyamids ermöglichen, werden dabei bevorzugt. Als reaktive Komponenten seien olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride genannt.

Kautschuke B) werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

Als erste bevorzugte Gruppe sind die sogenannten Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke zu nennen, die vorzugsweise ein Verhältnis von Ethylenresten zu Propylenresten im Bereich von 40:60 bis 90:10 aufweisen.

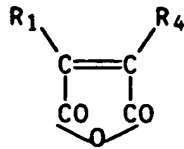
Die Mooney-Viskositäten ( $MLI + 4/100^\circ C$ ) solcher unvernetzter EPM bzw. EPDM-Kautschuke (Gelgehalte im allgemeinen unter 1 Gew.%) liegen bevorzugt im Bereich von 25 bis 100, insbesondere von 35 bis 90 (gemessen am großen Rotor nach 4 Minuten Laufzeit bei  $100^\circ C$  nach DIN 53 523).

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

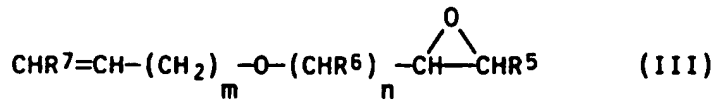
Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo-(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexadien-1,5,5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien nur Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

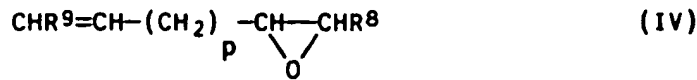
Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren, wie z.B. Maleinsäure und Fumarsäure bzw. Derivate dieser Säuren, wie z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomergemisch in den Kautschuk eingebaut



(II)



(III)



(IV)

wobei  $R^1 - R^9$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und  $m$  eine ganze Zahl von 0 bis 20,  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 10 und  $p$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Bevorzugt sind  $R^1 - R^7$  Wasserstoff, und  $m$  hat den Wert 0 oder 1 und  $n$  ist 1. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Alkylglycidylether oder Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und III sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enhaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wobei Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat besonders bevorzugt werden.

Der Ethylengehalt der Copolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 98 Gew.%, der Anteil an Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und der Anteil des Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureesters jeweils im Bereich von 1 bis 49 Gew.%. Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 60 bis 95 Gew.% Ethylen,

0,5 bis 40, insbesondere 3 bis 20 Gew.% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, Acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid,

1 bis 45, insbesondere 10 bis 35 Gew.% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i-bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind in der Literatur beschrieben.

Der Schmelzindex der Ethylencopolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190 °C und 2,16 kg Belastung).

Bevorzugte Elastomere (Kautschuke) B) sind weiterhin Pfropfcopolymerisate mit Butadien, Butadien/Styrol-, Butadien/Acrylnitril und Acrylat-Propfgrundlagen, wie sie z.B. in den DE-A-16 94 173 und DE-A-23 48 377 beschrieben werden.

Von diesen sind insbesondere die sogenannten ABS-Polymerisate zu nennen, wie sie in den DE-A-20 35 390, DE-A-22 48 242 und der EP-A-22 216 beschrieben werden, wobei letztere besonders bevorzugt sind.

Als Kautschuk B) können auch Pfropfpolymerisate aus

25 bis 98 Gew.% eines Acrylatkautschuks mit einer Glasübergangstemperatur von unter -20 °C als Pfropfgrundlage (Basispolymer)

und

2 bis 75 Gew.% eines copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pfropfaufgabe (Pfropfhülle)

eingesetzt werden.

Die Pfropfgrundlage sind Acrylat bzw. Methacrylatkautschuke, wobei bis zu 40 Gew.% weiterer Comonomerer enthalten sein können. Die  $C_1$ - $C_8$ -Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure sowie deren halogenierte Derivate wie auch aromatische Acrylsäureester und deren Mischungen werden bevorzugt. Als Comonomere in der Pfropfgrundlage seien Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Methacrylamide sowie Vinyl- $C_1$ - $C_6$ -Alkylether angeführt.

Die Pfropfgrundlage kann unvernetzt oder teilweise oder vollständig vernetzt sein. Die Vernetzung wird z.B. durch Copolymerisation von vorzugsweise 0,02 bis 5 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.% eines

vernetzenden Monomeren mit mehr als einer Doppelbindung erzielt. Geeignete vernetzende Monomere werden z.B. in der DE-A-27 26 256 und der EP-A-50 265 beschrieben.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin und Trialkylbenzole.

5 Falls die vernetzenden Monomeren mehr als 2 polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen, ist es vorteilhaft ihre Menge auf nicht mehr als 1 Gew.%, bezogen auf die Pflropfgrundlage, zu beschränken.

Besonders bevorzugte Pflropfgrundlagen sind Emulsionspolymerisate mit einem Gelgehalt von mehr als 60 Gew.% (bestimmt in Dimethylformamid bei 25 °C nach M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977).

10 Ebenfalls geeignet als Pflropfgrundlage sind Acrylat-Kautschuke mit einem Dienkern, wie sie z.B. in der EP-A-50 262 beschrieben werden.

Als Pflropfmonomere eignen sich besonders Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat oder deren Mischungen, insbesondere solche aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 9:1.

15 Die Pflropfausbeute, d.h. der Quotient aus der Menge des aufgepfropften Monomeren und der Menge des eingesetzten Pflropfmonomeren liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 80 %.

Kautschuke auf der Basis von Acrylaten, die erfindungsgemäß verwendet werden können, werden z.B. in der DE-A-24 44 584 und der DE-A-27 26 256 beschrieben.

20 Die Kautschuke B weisen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von unter -30 °C, insbesondere von unter -40 °C auf.

Es versteht sich, daß auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden können.

25 Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen - mit oder ohne Schlagzähmodifizierung - bis zu 50, vorzugsweise 5 - 45 und insbesondere 7 - 35 Gew.% an faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen oder deren Mischungen enthalten.

Als faserförmige Füllstoffe seien hier nur Glasfasern, Kohlenstoff-Fasern, Aramid-Fasern, Kaliumtitanatfasern und faserförmige Silikate wie Wollastonit genannt.

Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Polyamid mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein.

30 Im allgemeinen haben die verwendeten Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 - 20  $\mu$ m. Die Einarbeitung kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgußteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 5 mm. Als teilchenförmige Füllstoffe seien hier nur stellvertretend Glaskugeln, teilchenförmiger Wollastonit, Quarzmehl, Bornitrid, Kaolin, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat (Kreide) und Titandioxid genannt, 35 wovon Wollastonit, Titandioxid und Kaolin im allgemeinen bevorzugt werden.

Neben den wesentlichen Komponenten A) sowie gegebenenfalls B), und gegebenenfalls C) können die erfindungsgemäßen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Deren Anteil beträgt im allgemeinen bis zu 20, vorzugsweise bis zu 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C).

40 Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Flammenschutzmittel, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des periodischen Systems, 45 z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen derselben, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

50 Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2,0 Gew.% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, 55 indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen, wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert. Die Mischtemperaturen liegen im allgemeinen im Bereich von 260 bis 350 °C, vorzugsweise von 280 bis 340 °C.

Die erfindungsgemäß schlagzäh modifizierten thermoplastischen Formmassen zeichnen sich gegenüber entsprechenden Formmassen auf der Basis von aliphatischen Polyamiden insbesondere durch eine sehr gute Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen aus. Darüber hinaus werden durch die bessere Wärmebeständigkeit der teilaromatischen Copolyamide auch in dieser Hinsicht Vorteile erzielt (die natürlich durch den Kautschuk mit niedriger wärmebeständigkeit teilweise kompensiert werden.)

Aufgrund ihres ausgewogenen Eigenschaftsspektrums eignen sich die erfindungsgemäßen Formmassen insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Gehäuseteile im Fahrzeugbau.

#### 10 Anwendungsbeispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

##### Komponente A

15

A/1: Co-Polyamid aus 30 Gew.% Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam und 70 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten

Eine wäßrige Lösung, bestehend aus 35 kg  $\epsilon$ -Caprolactam, 55 kg Terephthalsäure, 38,5 kg Hexamethyldiamin und 128,5 kg Wasser wurde aus einem beheizten Vorratsbehälter bei ca. 80 °C mit einer Geschwindigkeit entsprechend einer Polyamidmenge von 5 kg/Stunde mittels einer Dosierpumpe in eine teilweise horizontal, teilweise vertikal angeordneten Röhrenverdampfer befördert. Der Verdampfer war mit einem flüssigen wärmeträger, der eine Temperatur von 295 °C hatte, bei kräftiger Umwälzung beheizt. Der Verdampfer hatte eine Länge von 3 m und einen Inhalt von 180 ml und eine wärmeübertragende Oberfläche von etwa 1300 cm<sup>2</sup>. Die Verweilzeit im Verdampfer betrug 50 sec. Das aus dem Verdampfer austretende Gemisch aus Präpolymeren und Wasserdampf hatte eine Temperatur von 290 °C und wurde in einem Abscheider in Wasserdampf und Schmelze getrennt. Die Schmelze verweilte im Abscheider noch 10 Minuten und wurde dann mittels einer Austragsschnecke mit Ausdampfzone in Form von Strängen ausgetragen, in einem Wasserbad verfestigt und anschließend granuliert. Der Abscheider und die Verdampferzone wurden mittels einer Druckhalteeinrichtung, die nach der Kolonne angeordnet war, unter einem Druck von 5 bar gehalten. Der im Abscheider abgetrennte Wasserdampf wurde in eine Füllkörperkolonne mit ca. 10 theoretischen Böden geführt, in die am Kopf ca. 1 l Brüdenkondensat pro Stunde zur Erzeugung von Rücklauf aufgegeben wurden. Am Kolonnenkopf stellte sich eine Temperatur von 152 °C ein. Der nach dem Entspannungsventil austretende Wasserdampf wurde kondensiert und hatte einen Gehalt an Hexamethyldiamin von weniger als 0,05 Gew.% und einen Gehalt an  $\epsilon$ -Caprolactam von weniger als 0,1 Gew.%. Als Kolonnensumpf erhielt man eine wäßrige Lösung von Hexamethyldiamin, die 80 Gew.% Hexamethyldiamin und 1 bis 3 %  $\epsilon$ -Caprolactam, jeweils bezogen auf erzeugtes Polyamid enthielt. Diese Lösung wurde über eine Pumpe wieder vor dem Eintritt in den Verdampfer der Ausgangssalzlösung zugegeben.

Nach dem Verdampfer hatte das Präpolymere eine relative Viskosität von 1,25, gemessen in 98 gew.%iger Schwefelsäure bei 20 °C und wies nach der Endgruppenanalyse einen Umsatz von 93 bis 95 % auf. Der Gehalt an Bis-hexamethylen-triamin betrug 0,1 bis 0,15 Gew.%, bezogen auf Polyamid.

Nach Austritt der Polymerschmelze aus dem Abscheider hatte das Polyamid eine sehr helle Eigenfarbe und einen äußerst niedrigen Gehalt an Bis-hexamethylen-triamin von 0,17 % sowie eine relative Viskosität von 1,65 bis 1,80.

Das Produkt wies in etwa eine Äquivalenz von Carboxyl- und Aminoendgruppen auf.

Der Gehalt an extrahierbaren Anteilen (Extraktion mit Methanol) betrug 3,1 bis 3,3 Gew.%. 45

Im Austragsextruder wurde die Schmelze dann auf Normaldruck entspannt und bei einer Verweilzeit von weniger als 1 Minute praktisch nicht mehr weiter kondensiert. Das erhaltene Granulat wurde durch kontinuierliche Festphasenkondensation mit überhitztem Wasserdampf bei 195 °C und einer Verweilzeit von 30 Stunden auf eine Endviskosität von  $\eta$ -rel = 2,50 kondensiert. Der Gehalt an extrahierbaren Anteilen betrug dann 0,2 Gew.% (Methanolextrakt). 50

A/2: Teilaromatisches Copolyamid mit 35 Gew.% Einheiten aus Terephthalsäure und Hexamethyldiamin und 65 Gew.% Einheiten aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin

Eine Salzlösung, bestehend aus 64,4 kg eines Salzes aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, 23,3 kg Terephthalsäure, 16,3 kg Hexamethyldiamin und 114 kg Wasser mit einer Temperatur von etwa 80 °C wurde von oben in einen vertikal angeordneten Verdampfer von 2 m Länge, einem Inhalt von 120 cm<sup>3</sup> und einer wärmeübertragenden Fläche von etwa 860 cm<sup>2</sup> eingeleitet. Der Verdampfer wurde mit einem kräftig umgewälzten flüssigen Wärmeträger mit einer Temperatur von 295 °C beheizt. Das aus dem Verdampfer austretende Gemisch aus Präpolymeren und Wasserdampf hatte eine Temperatur von 288 °C. 55

Der Umsetzungsgrad betrug 94 % und die Verweilzeit im Verdampfer etwa 40 sec.

Das so erhaltene Gemisch aus Präpolymeren und Wasserdampf wurde in eine Stoffaustauschzone geleitet, die mit Füllkörpern bestückt war und eine Oberfläche von 2 m<sup>2</sup> hatte. Die Stoffaustauschzone war so ausgebildet, daß keine nennenswerten Wärmeumsätze stattfanden und die Schmelze des Präpolymeren mit dem Wasserdampf innig in Berührung gebracht wurde. Die Verweilzeit in der Stoffaustauschzone betrug 0,5 Minuten.

Nach Passieren der Stoffaustauschzone wurde das Gemisch aus Präpolymeren und Dampf analog der Verfahrensweise im Beispiel 1 im Abscheider getrennt. Auch der weitere Verfahrensablauf entsprach der Arbeitsweise gemäß Beispiel 1.

Das so erhaltene Polyamid hatte einen Gehalt an Bis-hexamethylentriamin von 0,19 Gew.%. Der Anteil an Hexamethyldiamin im Kolonnensumpf betrug nur noch 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf Polyamid.

Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen (Methanolextrakt) betrug 0,2 bis 0,3 Gew.%.

Die relative Viskosität  $\eta_{rel}$  (1 g/100 ml in 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C) nach der Festphasennachkondensation betrug 2,8.

AV: Zum Vergleich wurde Polyhexamethylenadipinsäureamid mit einer relativen Viskosität von 2,7 (Ultramid® A3 der BASF AG) eingesetzt.

#### Komponente B

B/1: Polymerisat aus Ethylen/n-Butylacrylat/Acrylsäure/Maleinsäureanhydrid (Gew.-Verh. 65/30/4.5/0.5) mit einem Schmelzindex (MFI) von 10,5 g/min (gemessen bei 190 °C und 2,16 kg Belastung)

B/2: Ethylen-Propylen-Kautschuk (Gew.-Verh. Ethylen:Propylen etwa 75:25), gepfropft mit Maleinsäureanhydrid kommerziell erhältlich von Exxon-Chemicals unter der Bezeichnung Exxelor® VA 1803.

#### Komponente C

C/1: Wollastonit

Die Komponenten A, B und gegebenenfalls C wurden gemischt auf einem Zweischnellenextruder aufgeschmolzen und bei einer Massetemperatur von 320 °C extrudiert. Das Extrudat wurde abgekühlt, durch ein Wasserbad geleitet und granuliert. Zur Bestimmung der Schlagzähigkeit nach Izod bzw. nach DIN 53453 sowie der mehraxialen Schädigungsarbeit in Anlehnung an DIN 53443 wurden aus dem Granulat durch Spritzguß die entsprechenden Prüfkörper hergestellt.

Die Zusammensetzung der Massen und die Ergebnisse der Messungen sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle: (alle Mengenangaben in Gew.%)

Tabelle: (alle Mengenangaben in Gew.%)											
Versuch	Zusammensetzung			Schlagzähigkeit nach Izod		Lochkerbschlagzähigkeit		Schädigungsarbeit			
	AA (Gew.%)	BB (Gew.%)	CC (Gew.%)	+23°C	-20°C	+23°C	-20°C	+23°C	-20°C	W <sub>50</sub> (Nm)	
1	80 AA/1	20 BB/1	-	88	22	15	120	122	94	-	-
2V	80 AA/V	20 BB/1	-	89	15	14	105	88	67	-	-
3	80 AA/2	20 BB/1	-	121	24	21	53	13	12	-	-
4V	80 AA/B	20 BB/1	-	83	21	12	39	10	9	-	-
5	80 AA/1	20 AA/1	-	117	98	30	50	35	12	-	-
6V	80 AA/B	20 BB/2	-	1039	30	20	50	17	12	-	-
7	75 AA/2	5 BB/1	20 C/1	-	-	-	9	5	66	36	36
8V	75 AA/V	5 BB/1	20 C/1	-	-	-	8	3	52	17	17

Die Versuche belegen, daß die erfindungsgemäßen Formmassen im Vergleich zu bekannten Formmas-  
sen bei tiefen Temperaturen verbesserte Schlagzähigkeiten (auch mehraxial) aufweisen.

Die erfindungsgemäßen teilaromatischen Polyamide können, wie erwähnt mit vielen üblichen Verarbei-  
tungshilfsmitteln und Zusätzen versehen werden, die ihre Eigenschaften weiter verbessern.

Eine besonders interessante Eigenschaft ist ihre Eignung zur Herstellung flammwidrig ausgerüsteter Halbzeuge und Formteile. Hierzu ist im einzelnen das folgende zu sagen:

Als Flammenschutzmittel wird bevorzugt roter Phosphor eingesetzt.

- 5 In diesem Fall wird beim Konfektionieren erfahrungsgemäß ein Anstieg des Molekulargewichts beobachtet, erkennbar an einem steigenden K-wert. Der Anstieg läßt sich durch Zugabe eines entsprechenden Reglers wie Mono- oder Dicarbonsäure kompensieren.

Bevorzugt enthalten flammwidrig ausgerüstete Massen, bezogen auf ihr Gesamtgewicht z.B. 5 bis 20 Gew.% roten Phosphor und 0,05 bis 5 Gew.% eines üblichen Reglers.

#### 10 Anwendungsbeispiel 3

Verwendet wird ein erfindungsgemäßes teilaromatisches Copolyamid mit einem Anfangs-K-wert von 69 bis 70. Als Regler dient Sebazinsäure bzw. Palmitinsäure

- 15 Die Masse enthält weiter 6,8 Gew.% roten Phosphor, 25 Gew.% Glasfasern und ferner ein Gleitmittel (Calciumstearat bzw. Stearylstearat) und einen handelsüblichen Oxidationsstabilisator (®Irganox 1098) in jeweils üblicher Menge.

Es werden folgende Eigenschaften beobachtet:

20

Versuch	A	B	C
Sebazinsäure-Konzentr.	0,9 %	0,2 %	0,1 %
K-wert	56,8	72,1	73,7
LOI	25,0	25,6	-

25

Beispiele für Palmitinsäure als Regler

30

Versuch	D	E	F
Palmitinsäure-Konzentr.	1,0 %	0,7 %	0,4 %
K-Wert	65,4	66,4	70,0
LOI	25,6	25,6	25,6

35

#### Patentansprüche

1. Teilaromatische Copolyamide, enthaltend als wesentliche Komponenten

- 40 A) 40 - 90 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten,  
 B) 0 - 50 Gew.% Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten und  
 C) 0 - 60 Gew.% Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethylendiamin ableiten,  
 wobei die Komponente B) und/oder C) insgesamt mindestens 10 Gew.% der Gesamteinheiten ausmachen und die Copolyamide einen Triamingehalt von weniger als 0,5 Gew.% aufweisen.

- 45 2. Teilaromatische Copolyamide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Triamingehalt unter 0,3 Gew.% liegt.

3. Teilaromatische Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Zusammensetzung im Dreistoffdiagramm innerhalb des durch die Eckpunkte  $X_1$  bis  $X_5$  definierten Fünfecks liegt:

50

$X_1$  40 Gew.% Einheiten A)

60 Gew.% Einheiten C)

$X_2$  60 Gew.% Einheiten A)

40 Gew.% Einheiten C)

55

$X_3$  80 Gew.% Einheiten A)

5 Gew.% Einheiten B)

15 Gew.% Einheiten C)

$X_4$  80 Gew.% Einheiten A)

20 Gew.% Einheiten B)  
X<sub>5</sub> 50 Gew.% Einheiten A)  
50 Gew.% Einheiten B)

- 5 4. Teilaromatische Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
A) 50 - 80 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, und  
B) 20 - 50 Gew.% Einheiten, die sich von ε-Caprolactam ableiten,  
enthalten.
- 10 5. Teilaromatische Copolyamide nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
A) 60 - 75 Gew.% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, und  
B) 25 - 40 Gew.% Einheiten, die sich von ε-Caprolactam ableiten,  
enthalten.
- 15 6. Verwendung der teilaromatischen Copolyamide gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von  
Folien, Fasern und Formkörpern.
7. Formkörper, erhältlich aus teilaromatischen Copolyamiden gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als wesentli-  
chen Komponenten.

## Claims

1. Partly aromatic copolyamides containing as essential components  
A) 40 - 90% by weight of units derived from terephthalic acid and hexamethylenediamine,  
25 B) 0 - 50% by weight of units derived from ε-caprolactam and  
C) 0 - 60% by weight of units derived from adipic acid and hexamethylenediamine, .  
the components B) and/or C) accounting for a total of not less than 10% by weight of the total units and  
the copolyamides having a triamine content of less than 0.5% by weight.
- 30 2. Partly aromatic copolyamides as claimed in claim 1, wherein the triamine content is less than 0.3% by  
weight.
3. Partly aromatic copolyamides as claimed in claim 1 or 2, whose composition within the ternary diagram  
lies within the pentagon determined by the corner points X<sub>1</sub> to X<sub>5</sub>:  
35 X<sub>1</sub> 40% by weight of units A)  
60% by weight of units C)  
X<sub>2</sub> 60% by weight of units A)  
40% by weight of units C)  
X<sub>3</sub> 80% by weight of units A)  
40 5% by weight of units B)  
15% by weight of units C)  
X<sub>4</sub> 80% by weight of units A)  
20% by weight of units B)  
X<sub>5</sub> 50% by weight of units A)  
45 50% by weight of units B)
4. Partly aromatic copolyamides as claimed in any of claims 1 to 3 containing  
A) 50 - 80% by weight of units derived from terephthalic acid and hexamethylenediamine and  
B) 20 - 50% by weight of units derived from ε-caprolactam.
- 50 5. Partly aromatic copolyamides as claimed in claim 4 containing  
A) 60 - 75% by weight of units derived from terephthalic acid and hexamethylenediamine and  
B) 25 - 40% by weight of units derived from ε-caprolactam.
- 55 6. The use of the partly aromatic copolyamides of any of claims 1 to 5 for producing films, fibers and  
moldings.

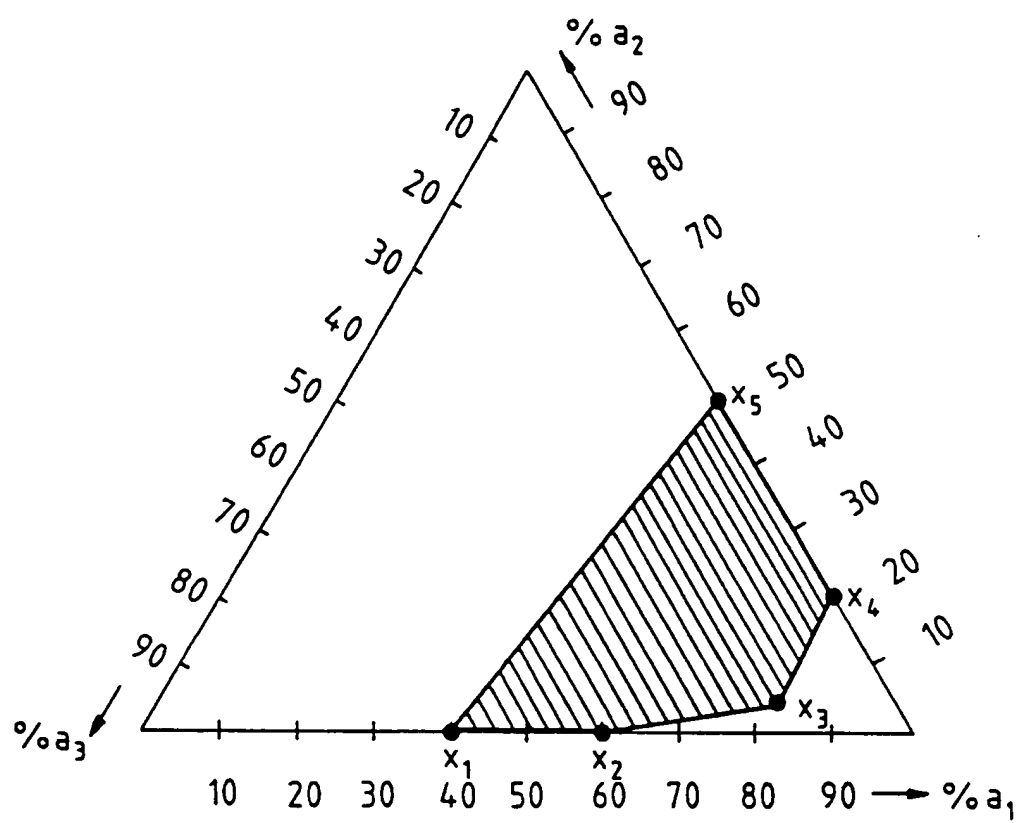


7. Moldings obtainable from partly aromatic copolyamide as claimed in any of claims 1 to 5 as essential components.

## Revendications

- 5 1. Copolyamides partiellement aromatiques, contenant comme constituants essentielle
  - A) 40 - 90% en poids de motifs qui dérivent de l'acide téréphtalique et de l'hexaméthylènediamine,
  - B) 0 - 50% en poids de motifs qui dérivent de l'ε-caprolactame et
  - C) 0 - 60% en poids de motifs qui dérivent de l'acide adipique et de l'hexaméthylènediamine,
- 10 les composants B) et/ou C) constituant au total au moins 10% en poids de l'ensemble des motifs et les copolyamides présentant une teneur en triamine de moins de 0,5% en poids.
2. Copolyamides partiellement aromatiques selon la revendication 1, caractérisés en ce que la teneur en triamine se situe au-dessous de 0,3% en poids.
- 15 3. Copolyamides partiellement aromatiques selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que leur composition dans le diagramme ternaire se situe dans les limites du pentagone défini par les sommets  $X_1$  à  $X_5$ :
 

20	$X_1$	40% en poids de motifs A) 60% en poids de motifs C)
	$X_2$	60% en poids de motifs A) 40% en poids de motifs C)
	$X_3$	80% en poids de motifs A) 5% en poids de motifs B)
25		15% en poids de motifs C)
	$X_4$	80% en poids de motifs A) 20% en Poids de motifs B)
	$X_5$	50% en poids de motifs A) 50% en poids de motifs B).
- 30 4. Copolyamides partiellement aromatiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils contiennent
  - A) 50 - 80% en poids de motifs qui dérivent de l'acide téréphtalique et de l'hexaméthylènediamine,
  - B) 20 - 50% en poids de motifs qui dérivent de l'ε-caprolactame.
- 35 5. Copolyamides partiellement aromatiques selon la revendication 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent
  - A) 60 - 75% en Poids de motifs qui dérivent de l'acide téréphtalique et de l'hexaméthylènediamine,
  - B) 25 - 40% en poids de motifs qui dérivent de l'ε-caprolactame.
- 40 6. Utilisation des copolyamides partiellement aromatiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour la fabrication de feuilles, de fibres et de corps moulés.
7. Corps moulés, obtenus à partir de copolyamides partiellement aromatiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 en tant que constituants essentiels.



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**